

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕПАРАМЕТРИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ СОГЛАСИЯ ЭМПИРИЧЕСКИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ В АНАЛИЗЕ МАССИВОВ РАМАНОВСКИХ СПЕКТРОВ

Панкрушина Е.А., Кобузов А.С., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л.

*Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург,
pankrushina@igg.uran.ru*

Современное оборудование для микроанализа материалов *in situ* (оптические рамановские спектрометры, ИК-Фурье микроскопы и т.д.) поставляют большие выборки цифровых данных, характеризующие анализируемый материал с высокой локальностью и чувствительностью. В минералогии большие массивы данных возникают при картировании свойств гетерогенных зёрен минералов на основе рамановской и ИК-спектроскопии, при анализе спектров, полученных при вариациях некоторого внешнего фактора χ (температуры, давления, химического состава и др.). Фиксируемые при этом вариации спектров несут важную информацию о динамике кристаллической решетки, кинетике процессов, пространственной структурной и химической неоднородности минералов. Традиционно спектры и динамика их изменения под действием фактора χ анализируется в рамках процедуры «peak fitting»; в работе [Панкрушина и др., 2019] как альтернатива этой традиционной процедуре рассмотрено применение статистических методов к обработке больших массивов спектроскопических данных; с целью их комбинирования при обработке данных используемые алгоритмы были классифицированы на «интегральные», преобразующие сложный спектр (его температурную зависимость - ТЗ) в простую функцию (метод автокорреляционной функции - АКФ, преобразование Фурье, метод моментов), и «дифференциальные», дающие численную оценку различия или сходства двух спектров (ТЗ спектров) – метод ковариации, критерий Пирсона. В настоящей работе рассмотрены перспективы использования еще одного дифференциального алгоритма – квартильного критерия Барнетта-Эйсена [Кобзарь, 2006].

Алгоритм обработки спектроскопических данных основан на непараметрическом критерии проверки согласия двух эмпирических распределений. При этом расчете тип распределения случайной величины неизвестен. Если разница в эмпирических распределениях является следствием разницы в параметре положения и дисперсии, то квартильный критерий может быть более эффективным, чем другие известные критерии [Кобзарь, 2006]. Первый шаг алгоритма – «объединение» значений интенсивностей

от «эталонного» спектра, зарегистрированного при самой низкой T , объемом выборки m и поочередно всех последующих спектров, каждый из которых имеет объем выборки равный n значениям. При этом необходимым условием является кратность четырем значения объединенной выборки $(m+n)$. Затем все значения объединенной выборки объемом $(m+n)$ ранжируют в порядке увеличения значений. Далее определяется размер квартиля Q :

$$Q = \frac{m+n}{4}.$$

Вводя ряд обозначений: $s_1=a_1+a_4$; $d_0=a_4-a_1$; $d_1=a_3-a_2$, где a_{1-4} – количество элементов первой выборки в первом, втором, третьем и четвертом квартиле соответственно, а также

$$D(s) = \frac{mn}{4(m+n-1)};$$

$$D(d_0) = D(d_1) = \frac{mn}{2(m+n-1)}.$$

Необходимые промежуточные расчеты:

$$\tilde{s} = \frac{s - \frac{m}{2}}{\sqrt{D(s)}}; \tilde{d}_0 = \frac{d_0}{\sqrt{D(d_0)}}; \tilde{d}_1 = \frac{d_1}{\sqrt{D(d_1)}}.$$

В качестве критерия согласия предлагается параметр $D = (\tilde{s})^2 + (\tilde{d}_0)^2 + (\tilde{d}_1)^2$. Как и в других дифференциальных алгоритмах [Press, 1993], основная концепция данного алгоритма заключается в сравнении некоторого «эталонного» спектра со всеми спектрами массива с тем отличием, что сравниваются законы распределения интенсивностей. Расчет этого критерия существенно более простой, чем таковые для интегральных алгоритмов [Панкрушина и др., 2019].

Апробация алгоритма обработки данных выполнена на массиве модельных спектров, содержащих линию гауссовой формы различной ширины и положения центра (рис. г-д) и на массиве температурно-зависимых спектров рамановского рассеяния (РР) минерала титанита. Второй пример рассматривается с целью идентификации на спектрах *in situ* «критических» участков, обусловленных термоиндуциро-

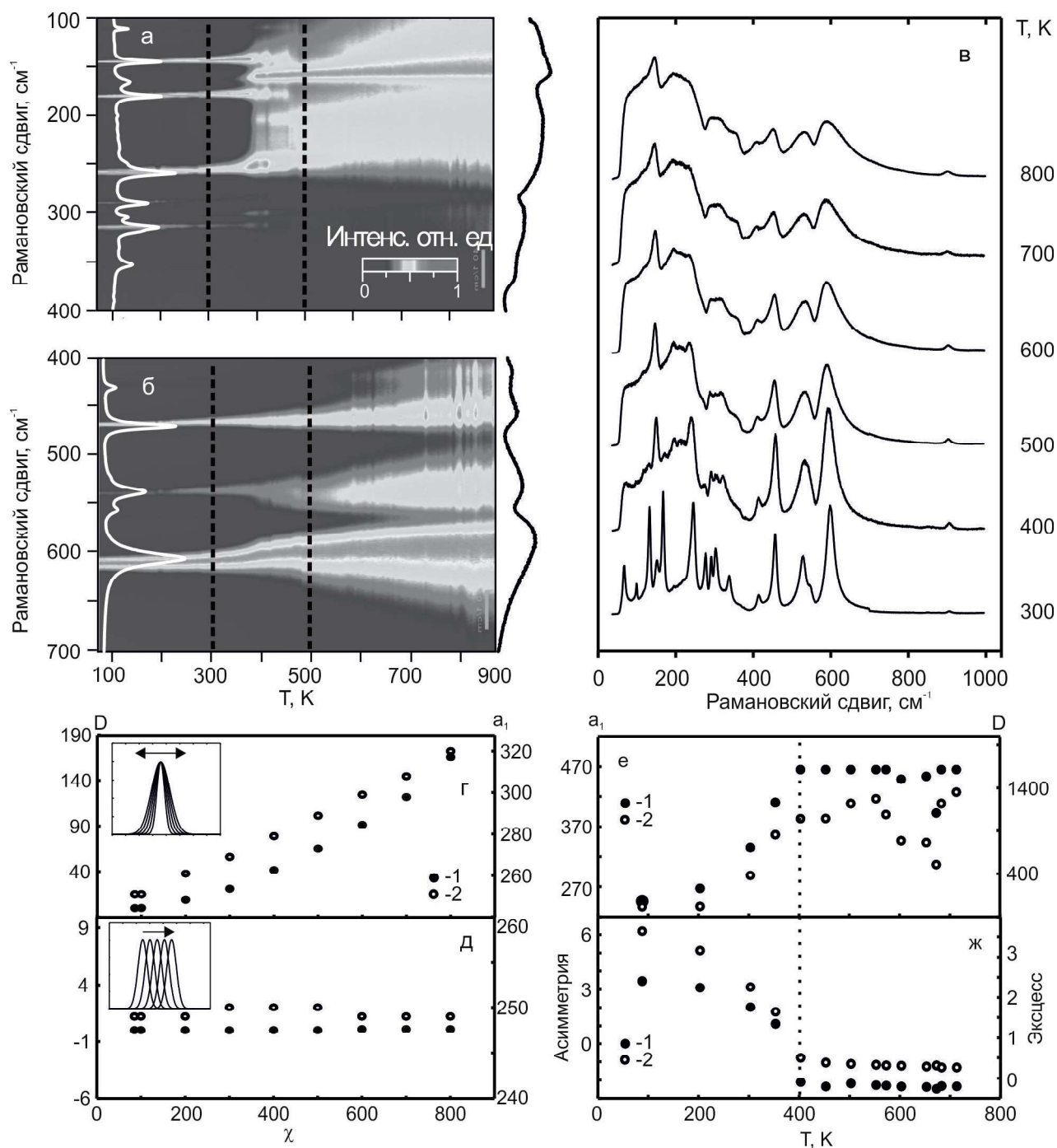


Рис. 2D-карты температурной динамики изменения спектров РР минерала титанита в диапазонах 100 – 400 (а) и 400 – 800 см⁻¹ (б); массив его температурно-зависимых спектров РР (в); вариации критериев D (1) и a₁ (2) для модельных спектров, содержащих линию гауссовой формы различной ширины (г) и положения центра (д); рассчитанные значения критериев a₁ (1) и D (2) (б); коэффициентов асимметрии (1) и эксцесса (2), согласно [Панкрушина и др., 2019] (в). Пунктир - область температурно-индуцированного фазового перехода

ванными процессами - фазовыми переходами, рекристаллизацией, залечиванием дефектов и др. Спектры РР получены для кристалла титанита из Сарановского месторождения вермикулита (корунда) (Урал) - CaSiTiO₅, пространственная группа P2₁/a (Z=4); полное колебательное представление - $\Gamma = 24A_g + 24B_g + 23A_u + 22B_u$, где A_g, B_g – раман-активные, A_u, B_u – ИК-активные моды [Zhang et al., 2013]. Содержание основных при-

месей Al и Fe в титаните - 0.11±0.02 и 0.24±0.04 мас.%, соответственно; содержание других - ниже предела обнаружения микроанализатора. Спектры РР в интервале T=80-880 K получены на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution с микроскопом Olympus BX-FM, He-Ne-лазером 633 нм и термоячейкой Linkam TSM 600; регистрация спектров проводилась при нагревании образца с шагом 20 K; при лазерном возбуждении

633 нм в спектрах РР присутствовал люминесцентный фон, который вычитался перед статистической обработкой спектров. Установлено, что в интервале 80-350 К наблюдается сдвиг в низкоэнергетическую область и уширение колебательных мод без явного изменения вида спектров; в интервале 350-500 К наряду со сдвигом и уширением мод фиксируется значимое изменение вида спектра, состоящее в уменьшении интенсивности одних и росте интенсивности других линий (изменения их числа); при $T > 500$ К - дальнейшее уширение и сдвиг линий без изменения вида спектра (рис. а-в). Известно [Zhang et al., 2013], что кристаллический низкопримесный титанит испытывает в области 500 К фазовый $P2_1/c \rightarrow C2/c$ переход, обусловленный преимущественно изменением положения ионов Ti в октаэдрах, а также последующие структурные перестройки в области 850 К. Радиационное повреждение минерала приводит к изменению его температурного поведения в области фазового перехода [Zhang. et al, 2013]. В исследованном титаните, по-видимому, вследствие наличия примесей и радиационных дефектов (аморфной фракции) «форма» фазового перехода существенно усложнена: он характеризуется многостадийностью, более протяженным температурным интервалом, начиная с $T \sim 400$ К, возможно из-за термоиндуцированного образования (преобразования) самостоятельных фаз. Анализ температурной динамики спектров РР в титаните выполнен с использованием предложенного статистического критерия «согласия». Установлено, что около 400 К для диапазона спектра $100-400 \text{ см}^{-1}$ (характеризующего колебания решетки титанита) наблюдается излом графика зависимости критерия D от T (рис. е-2), что может свидетельствовать о смене типа распределения при переходе температуры фазового перехода. До температур 400 К наблюдается монотонное изменение

значений D, при пересечении порогового значения ~ 400 К очевидны изменения в законах распределения случайных величин интенсивностей спектров титанита в массиве (немонотонные) (рис. е-2). Оценки значений критической температуры при использовании статистического критерия «согласия» близки с таковыми, полученными ранее с использованием других алгоритмов, в частности, при расчете асимметрии и эксцесса (рис. в) [Панкрушина и др., 2019]. При оценке критической температуры предложено использовать и параметр a_1 , промежуточный при расчете параметра D; температурная динамика a_1 дает более яркий перегиб функции a_1 от T и помогает более точно оценить критические значения температур (рис. е-1).

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при финансовой поддержке гранта РФФ № 16-17-10283.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. М.: Физматлит, 2006. 816 с.
2. Панкрушина Е.А., Кобузов А.С., Щапова Ю.В., Вотяков С.Л. Статистические подходы обработки массивов данных в рамановской термоспектроскопии минералов (на примере титанита) // Металлогения древних и современных океанов–2019: тез. докл. Всероссийской конф. Миасс, 2019. С. 293-298.
3. Press J.W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P., Numerical Recipes in C, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1993.
4. Zhang M., Salje E.K.H., Redfern S.T., Bismayer U., Groat L. Intermediate structures in radiation damaged titanite (CaTiSiO_5): a Raman spectroscopic study // J. Phys. Condens. Matter., 2013, V. 25(11), P. 115402.